

エステル化反応における平衡と速度 (その2)

—ブタノールとハロゲン化水素酸の反応—

白 鳥 寛

ブタノールのハロゲン化水素酸によるエステル化反応について、まず反応機構が S_n1 であることを実証している。つぎに反応物質の構造にともなう平衡の変化や溶媒効果について検討した。その結果、平衡定数の値やエンタルピー変化、エントロピー変化の大きさがブチル基の構造や置換ハロゲン原子に影響されるばかりでなく、溶媒をかえると逆転することを認め、それらの原因が物質の I 効果や溶媒和にあると述べている。

1 はじめに

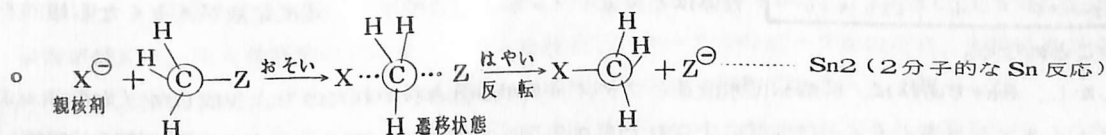
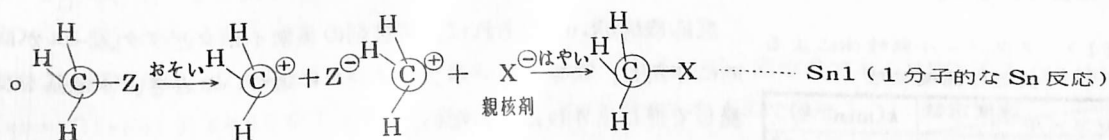
高校化学Ⅱでは化学熱力学的な方法論を中心に据えて化学反応をとらえさせようとしており、その素材研究の必要性から、筆者は、先にこの反応の速度定数や平衡定数の測定法、およびエネルギー変化量の大きさなどについて報告した¹⁾。この研究もそれらと一環をなすものであり、内容は、この反応の反応機構、さらに物質構造や溶媒和が化学平衡に与える影響について検討したものである。

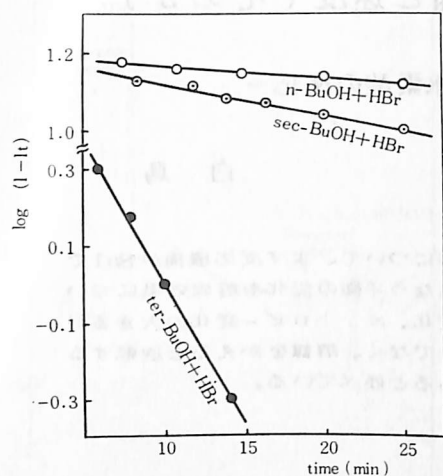
反応機構は、ブタノール異性体と臭化水素酸の反応速度定数を測定し、その大きさを比較して考察した。また、平衡に与える影響については、2種類のブタノールとハロゲン化水素酸を使用し、溶媒がそれぞれ水系、水-N・N'シメチルホルムアミド系における平衡定数を測定し、その値をもとにエンタルピー変化、エントロピー変化を算出して検討した。

なお速度定数の測定は、おもにペンタノールとの反応をあつかい、生成してくる臭化ペンタノール層の長さの変化量から求める J. H. Cooley²⁾等の方法を応用し、平衡定数の測定は、反応液をエーテル抽出したのち、PEG6000カラムによるガスクロマトグラフィーで分析する筆者の方法¹⁾でおこなった。

以下、その概略について報告する。

2 反応機構





(図1) ブタノール異性体の反応における $\log(1-1t)$ と測定時間の関係

このエステル化反応は、親核置換反応 (Nucleophilic Substitution) -Sn 反応-であり、親核剤の関与の仕方により、前に示したような Sn1、Sn2 の機構が考えられる。(P35 参照)

Sn1は、溶媒などの働きにより、まず解離でカルボニウムイオン CH_3^+ が生成し、親核剤である X^- と付加反応する。この付加反応は、イオン反応であるから、すばやく起こり、速度論的には1分子反応としてあらわれる。

一方、Sn2は、典型的な三点反応であり、親核剤である X^- が CH_3Z に近づき、Zを反撥して押し出し、反転する。

すなわち、 CH_3Z と X^- が同時に反応し、速度論的には2分子反応としてあらわれる。

J. H. Cooley 等もこの2つの機構について指摘しているが、両者の区別はしていない。

これらの機構を決定するには、攻撃をうけるアルコールの構造をかえて反応させ、その速度定数を比較することから判断できる。

(1) 速度定数の測定

内径 20 mm の試験管に n-ブタノール、sec-ブタノール、ter-ブタノールをそれぞれ 10 ml ずつとり、各試験管に臭化水素酸 (4.6%) 20 ml、触媒として濃硫酸 (9.5%) 2.5 ml をかくはんしながら静かに加え、70℃の液温で反応させる。

生成してくる各ブタノールの臭化物は、反応液から分離し、上層に浮いてくる。この層の長さ (1t) を 1~2 分毎に測定し、さらに見かけの変化がなくなったときの臭化ブチル層の長さ (l) を計る。

速度定数 (k) は、たて軸に $(1-1t)$ の対数を取り、よこ軸に 1t の測定時間をプロットしてえられる直線の勾配を求め、勾配 $= k/2.303$ に代入して算出できる。

(2) 結果と考察

$\log(1-1t)$ と測定時間 (min) との関係を (図1) に示す。(図1) から算出した k の値は (表1) のようになる。

(表1) ブタノール異性体による反応の速度定数

アルコール	速度定数 $k(\text{min}^{-1})$
n-ブタノール	6.56×10^{-3}
sec-ブタノール	1.84×10^{-2}
ter-ブタノール	1.80×10^{-1}

もつことになる。

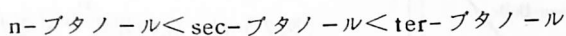
反応機構が Sn2 であれば、親核剤の臭素イオンとブタノールが同時に作用し、臭素イオンがブタノールに近づいたとき、水酸基を反撥して押し出さねばならない。

したがって、I 効果によるスクリーン効果の大きいブタノール異性体ほど臭素イオンが近づきやすく、速度定数が大きくなる傾向を

しかし、Sn1であれば、解離して水酸基がブタノールから引き抜かれたのち、生成したブチルカルボニウムイオンと臭素イオンが付加反応するので、スクリーン効果の小さいブタノール異性体ほど解離し

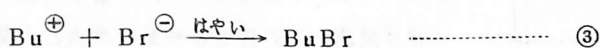
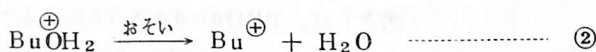
やすく、速度定数が大きくなければならない。

ブタノール異性体のスクリーン効果の大きさは、 n -ブタノール $>$ sec -ブタノール $>$ ter -ブタノールであるが、速度定数の大きさは、(表1)から明らかなように、



になり、スクリーン効果の順序と逆になっている。

したがって、このエステル化反応の反応機構は、 S_N1 であると考えられる。その反応過程を示すと、次のようになり、②が律速段階となる。



3 反応物質の構造や溶媒和の影響

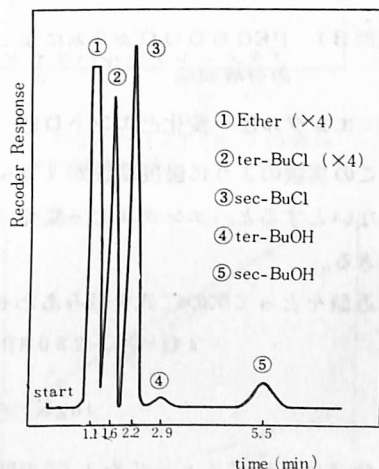
(1) 平衡定数の測定¹⁾

(a) 実験

溶媒が水系のときには、 sec -ブタノール、 ter -ブタノールをそれぞれ5ml、臭化水素酸 (wt%で水に46%溶解させた試薬、 8.6mol/l)、あるいは塩酸 (8.6mol/l) 10mlを100mlフラスコにとり、触媒として濃硫酸 (95%) 5mlをかくはんしながら静かに加え、恒温槽 (M-4 サーモボックス) 中で冷却器をつけながら反応させる。

溶媒が水- $N \cdot N'$ ジメチルホルムアミド系では、さらに $N \cdot N'$ ジメチルホルムアミド5mlを加え、水系のときと同じように反応させる。

(図2) ブタノール、塩化ブチルのクロマトグラム



反応温度 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ で4~6時間反応させたのち、反応液

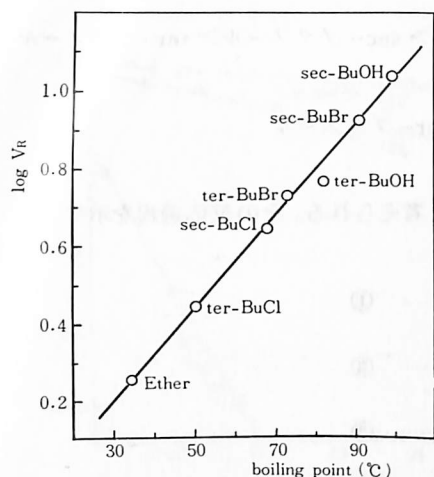
を40mlの水に注ぎ、室温にまで冷却させたのち、5mlずつのエーテルで3回抽出する。抽出液は脱水するため、約3gの無水炭酸カリウムを加え、一昼夜放置してからガスクロマトグラフィー (島津製、GC-1B型) にかける。

カラム充填剤は、Celite 545 (60~80mesh) を担体として、固定相であるPEG (Polyethylene Glycol) 6000をアセトンに溶解させ、20%塗布したものである。

キャリアーガスには窒素を使用し、ステンレス製U型カラム ($\phi 4\text{mm} \times 1.50\text{cm}$)、カラム温度 75°C 、TCDセル温度 74°C 、TCD感度 $4 \sim 16\text{mV}$ 、 20ml/min のキャリアーガス流速で分析をおこなった。

平衡定数Kは、注入量既知のクロマトグラムを解析し、エーテルのピークをのぞき、未反応のブタノール異性体と生成したブチルハライドの量を内部標準法で求め、平衡式に代入して算出した。

なお、試料の注入には容量0.3mlの普通の注射器を使用した。液が漏れることがあるので、このよ



(図3) PEG 6000 カラムによる
ブタノールブチルハライド
の分離傾向

(2) エンタルピー変化とエントロピー変化の算出¹⁾

この実験のように温度範囲が40～75℃とせまく、しかも反応物質と生成物質の熱容量に大きな差がないとすると、エンタルピー変化 ΔH やエントロピー変化 ΔS は温度によらない定数とみなすことができる。

近似をとって次の二式を組みあわせると、④式がえられる。

$$\Delta G = -2.303RT \log K$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\log K = - \frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad \text{④}$$

④式によれば、 $\log K$ を $1/T$ の関数としてプロットすると、勾配 $-\Delta H/2.303R$ の直線が得られる。したがって、 ΔH はその直線の勾配、 ΔS はその定数項を求めて算出することができる。

(表2) 平衡定数(水溶媒)

sec-ブタノールの反応				ter-ブタノールの反応			
温度	酸	HBr	温度	酸	HBr	温度	酸
40℃		87.7	40℃		6.24	40℃	
50℃		80.5	54℃		5.83	50℃	
62℃		73.3	65℃		5.45	62℃	
70℃		68.3	75℃		5.05	70℃	

(表3) 平衡定数(水-N・N'ジメチルホルムアミド溶媒)

ter-ブタノールの反応			
温度	酸	HBr	温度
41℃		8.90	41℃
52℃		8.13	51℃
58℃		7.37	58℃
69℃		6.99	69℃

(3) 結果と考察

(表2)は、溶媒が水系における平衡定数、(表3)は溶媒が水-N・N'ジメチルホルムアミド系における平衡定数の値をそれぞれ示したものである。

また、(図4)、(図5)は、(表2)、(表3)をもとにして、各溶媒における $\log K$ と $1/T$ の関係を図示したものであり、その直線の勾配、定数項から算出した ΔH 、 ΔS の値をそれぞれ(表4)、

(表5)に示す。

いずれの反応も反応温度が高くなるにしたがってKの値が小さくなっており、発熱反応である。

(a) 反応物質の構造による影響について

溶媒が水系の反応について、KやΔHの値を比較すると同じハロゲン化水素酸との反応では、

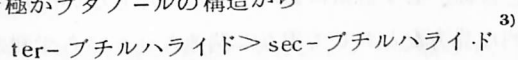


になっている。

この原因は、ter-ブタノールがsec-ブタノールより解離しやすいためと考えられる。すなわち、I効果による分極が、水酸基とメチル基のあいだにCH₂のない構造をもつter-ブタノールに強くあらわれ、反応過程②の反応が起こりやすいからである。

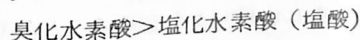
また、ΔSは減少の傾向を示しており、その減少の割合は、ter-ブタノールによる反応のほうがsec-ブタノールのときより大きくなっている。

この理由は、右方向への反応が水にとけにくいブチルハライド生成の方向であり、しかも生成してくるブチルハライドの分極がブタノールの構造から



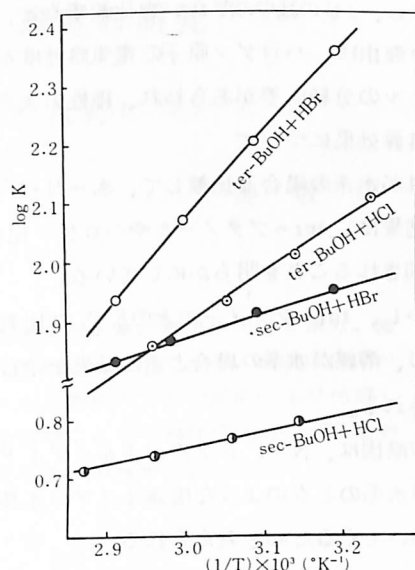
になるため、ter-ブチルハライドがsec-ブチルハライドよりも強く溶媒和してくるからである。

つぎに、同じブタノールとの反応で、KやΔHの値を比較してみると、

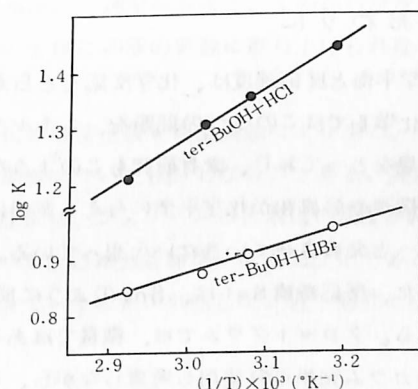


になっている。

このことは、臭素イオンと塩素イオンの水和の強さに起因している。水和は荷電数の同じイオンならば、半径の小さいイオンに強く起こる。したがって、臭素イオンよりも塩素イオンが強く水和され、反応が妨害されるからである。水中では区別できないハロゲン化水素酸の酸としての強さが(水平効果)、この反応で



(図4) $\log K$ と $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) の関係 (溶媒は水系)



(図5) $\log K$ と $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) の関係 (溶媒はN・Nジメチルホルムアミド系)

(表4) エンタルピー変化とエントロピー変化 (水溶媒)

アルコール 酸	sec-ブタノールの反応		ter-ブタノールの反応	
	HBr	HCl	HBr	HCl
ΔH (Kcal/mol)	-1.76	-1.25	-6.19	-4.40
ΔS (cal/°K)	+3.34	-0.34	-5.09	-4.63

(表5) エンタルピー変化とエントロピー変化 (水-N・Nジメチルホルムアミド溶媒)

アルコール 酸	ter-ブタノールの反応	
	HBr	HCl
ΔH (Kcal/mol)	-1.99	-3.86
ΔS (cal/°K)	-1.97	-5.67

はっきり識別できる。

しかし、 ΔS の減少の度合いを比較すると、逆に臭化水素酸による反応のほうが小さくなっている。

この理由は、ハロゲン原子の電気陰性度が異なるため($Cl > Br$)、生成してくる塩化ブチルと臭化ブチルの分極に差があらわれ、極性の大きい塩化ブチルが強く溶媒和されてくるからである。

(b) 溶媒効果について

溶媒が水系の場合と比較して、水- $N \cdot N'$ ジメチルホルムアミド系では、 K や ΔH の値が小さくなる。この結果は、 ter -ブタノールやハロゲン化水素酸のイオン解離が $N \cdot N'$ ジメチルホルムアミドによって抑制されることを明らかにしている。

しかし、 ter -ブタノールとの反応で比較すると、 K や ΔH の値は、臭化水素酸 $<$ 塩化水素酸(塩酸)になり、溶媒が水系の場合と逆の結果を示している。また、 ΔS の減少の大きさについても同じことが指摘される。

この原因は、 $N \cdot N'$ ジメチルホルムアミドがカチオンにのみ溶媒和し、アニオンに溶媒和しないため、⁵⁾溶媒が水系のときのような塩素イオンの水和による影響が弱められ、電気陰性度の順序による関係が大きく効いてくるためと考えられる。

溶媒効果は、溶媒の親核性や親電子性に由来するといわれている。⁵⁾今後の課題は、アニオンにのみ溶媒和するような親電子的な溶媒を使用して検討することである。

4 おわりに

化学平衡と反応速度は、化学反応をとらえるときに、必ず念頭におかなければならない問題である。高校化学Ⅱではこの二つの問題を、エネルギー的な見方をおして相互に関連させながら学習させていく立場をとっており、素材研究もこのような立場にたったものでありたいと考えている。したがって、物質構造や溶媒和が化学平衡に与える影響について検討した本報告は、ひきつづき反応速度の面からの追求へと発展させていきたいと思っている。

また、反応機構 S_N1 は、 S_N2 のように反転しないので、生成物に2種類のハロゲン化ブチルが予想される。クロマトグラムでは、微量ではあるが、その生成物らしいピークを認めることができるので、他のカラム充填剤の使用も考慮しながら、今後検討してみたい。

参考文献

- 1) 白鳥 寛：新潟県高教研理科研究集録・第12号(1973)
- 2) J. H. Cooley, J. D. McCown, R. M. Shill, J. Am. Chem. Educ., Vol.44(1967). P280~281.
- 3) 井本 稔：有機電子論1、共立全書(1970) P76~82.
- 4) " " " " P112~117.
- 5) 戸倉仁一郎：溶媒和、化学モノグラフ24、化学同人(1972) P33~35.
- 6) " " " " " " P55~57.